

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041917 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 11/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014136
- (22) 国際出願日: 2003年11月6日 (06.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-324398 2002年11月7日 (07.11.2002) JP
特願2003-281994 2003年7月29日 (29.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日高 優 (HIDAKA, Masaru) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市

大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 中川 尚治 (NAKAGAWA, Takaharu) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). ト部 豊之 (URABE, Toyoyuki) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 前川 哲也 (MAEKAWA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 吉田 弘之 (YOSHIDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒591-8036 大阪府堺市百舌鳥本町3-6-5 Osaka (JP).

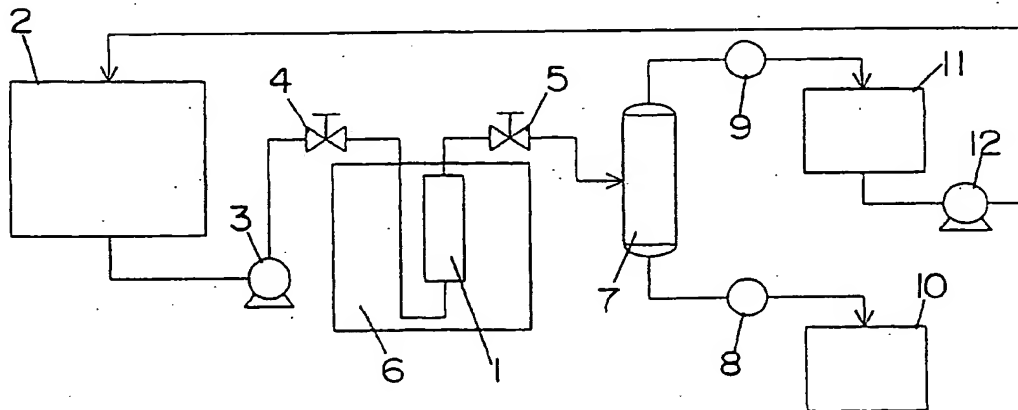
(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

(続乗有)

(54) Title: DEPOLYMERIZATION PROCESS

(54) 発明の名称: ポリマーの分解方法



(57) Abstract: A process for decomposing a polymeric substance into monomers or oligomers by hydrolysis with sub- or super-critical water, characterized in that at least a part of the polymeric substance is composed of a polymer containing units derived from an organic acid in the molecular structure and that the polymeric substance is brought into contact with sub- or super-critical water in the presence of a slightly water-soluble base.

(57) 要約: 本発明は、亜臨界水または超臨界水を用いる加水分解によってポリマーをモノマーまたはオリゴマーに分解する方法に関する。本発明の方法は、該ポリマーの少なくとも一部が、分子構造中に有機酸より誘導される構成単位を含むポリマーであり、該ポリマーを、難水溶性の塩基の存在下で、亜臨界水または超臨界水と接触させることを特徴とする。

WO 2004/041917 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリマーの分解方法

5 技術分野

本発明は、亜臨界水または超臨界水によるポリマーの分解方法、特にプラスチック廃棄物の分解方法に関する。

背景技術

10 従来、プラスチック廃棄物のほとんどは、埋立処理あるいは焼却処理されており、資源として有効利用されていない。また埋立処理では埋立用地確保の困難性および埋立後の地盤の不安定化という問題がある。焼却処理では炉の損傷、有害ガスおよび悪臭の発生並びにCO₂排出という問題がある。

さらに、日本において容器包装廃棄物法が平成7年に制定され、プラスチックの回収再利用が、法的に義務付けられるようになり、その他リサイクルに関する
15 各種の法律も制定されている。このように、プラスチック製品の回収および再利用の必要性は増大している。

これらの問題に対処するため、近年、プラスチック廃棄物を分解して再利用することが試みられている。特開平5-31000号公報は、超臨界水または亜臨界水を反応媒体とする反応により、プラスチック廃棄物を分解し、分解生成物を
20 回収する方法を開示している。また特開平10-87872号公報は、各種の構造物材料に使用される繊維強化プラスチックのプラスチック成分を、超臨界水または亜臨界水を用いて分解し、ガラス繊維または炭素繊維などの繊維を回収および再利用する方法を開示している。

この点、従来の亜臨界水または超臨界水のみを用いるプラスチック分解方法では、プラスチック原料として再利用できるモノマーまたはオリゴマーを高収率で
25 回収することが困難であった（後記の比較例1参照）。これは、プラスチック

（ポリマー）の分解によって生じたモノマーまたはオリゴマー自体も、亜臨界水または超臨界水により分解されるため、または副反応を受けて減少するためと考えられる。そのため、従来の亜臨界水または超臨界水によるプラスチック分解生

成物は、主として液体燃料に再利用されると考えられる。

しかし石油資源を有効利用するために、液体燃料としてではなく、プラスチック原料として利用し得るモノマーまたはオリゴマーを、高収率で回収することができるプラスチック廃棄物の分解方法が求められている。

5 発明の開示

従って本発明の目的は、原料として再利用可能なモノマーまたはオリゴマーを高収率で回収することができるポリマーの分解方法を提供することである。

この目的は、亜臨界水または超臨界水を用いる加水分解によってポリマーをモノマーまたはオリゴマーに分解する方法であって、該ポリマーの少なくとも一部が、分子構造中に有機酸より誘導される構成単位を含むポリマーであり、該ポリマーを、難水溶性の塩基の存在下で、亜臨界水または超臨界水と接触させることを特徴とする方法により達成される。本発明の方法によれば、ポリマー（プラスチック）原料として再利用可能なモノマーまたはオリゴマーを高収率で回収し得る。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明の方法によりポリマーを分解するための、プラントシステムの一例を示す図である。

図2は、実施例および比較例で用いた試験装置を示す図である。

発明を実施するための形態

20 本発明は、亜臨界水または超臨界水を用いる加水分解によってポリマーをモノマーまたはオリゴマーに分解する方法に関し、該方法は、該ポリマーの少なくとも一部が、分子構造中に有機酸より誘導される構成単位を含むポリマーであり、該ポリマーを、難水溶性の塩基の存在下で、亜臨界水または超臨界水と接触させることを特徴とする。

25 ここで超臨界水とは、臨界点（臨界温度374.4℃、臨界圧力22.1 MPa）を超えた状態にある水を意味する。本発明における亜臨界水とは、臨界点以下かつ臨界点近傍（好ましくは170～374℃）の状態にある水を意味する。

本発明により、分子構造中に有機酸により誘導される構成単位を含むポリマー、例えばポリエステルまたはポリアミドを、難水溶性の塩基の存在下で、亜臨界水

または超臨界水と接触させることにより、ポリマー（プラスチック）合成に再利用可能なモノマーまたはオリゴマー、例えば有機酸およびアルコールまたはアミンを高収率で回収することができる（後記の実施例参照）。

本発明の作用機構は、完全に明らかにされていないが、以下のように考えられる：

亜臨界水または超臨界水によるポリマーの分解は、主として加水分解および熱分解により進行する。そのため分子構造中に有機酸より誘導される構成単位を含むポリマー（例えばポリエステルまたはポリアミド）を亜臨界水または超臨界水により加水分解して、目的のモノマーまたはオリゴマー（例えばカルボン酸およびアルコールまたはアミン）を回収しようとしても、ポリマーの熱分解により、
10 全てのポリマーを目的のモノマーまたはオリゴマーに分解することができない。

また加水分解により生じた有機酸、例えばカルボン酸も、亜臨界水または超臨界水によるさらなる熱分解等により、他の物質に分解または転化される。

ポリマー中の有機酸の反応相手、例えばアルコールまたはアミンは、亜臨界水
15 または超臨界水によりさらに分解または転化されることに加えて、分解により生じた有機酸との副反応でも減少していく。例えば酸（ H^+ ）の存在下、アルコールからカルボカチオンが生じ、このカルボカチオン形成を介して、アルケン化または二量化等が生ずる。

これらの理由により、従来の亜臨界水または超臨界水のみによるポリマー（例えばポリエステル）の分解方法では、目的とするモノマーまたはオリゴマー（例えばカルボン酸およびアルコール）を高収率で回収することができなかった。

これに対して本発明に基づき、難水溶性塩基の存在下で亜臨界水または超臨界水によるポリマー分解を行うことにより、加水分解が、熱分解よりも優勢になると考えられる。その結果、目的のモノマーまたはオリゴマーへの分解が優勢に行
25 われる。

そして、分解により生じた有機酸が難水溶性塩基により中和されるため、有機酸とアルコール等との副反応が抑制されると考えられる。

発明者らはまた、有機酸自体が、亜臨界水または超臨界水中において難水溶性塩基と難水溶性の塩を形成して沈殿し得ると考えている。このように、有機酸塩

が亜臨界水または超臨界水中で沈殿することなどにより、有機酸の分解が抑制されると考えられる。

さらに、亜臨界水または超臨界水によるポリマー分解において難水溶性塩基を用いると、短時間で、より高いポリマー分解率を達成することができる（後記の実施例参照）。このことは、プロセス時間の短縮につながり得る。

本発明により分解するポリマーは、加水分解により有機酸を生ずるポリマー、例えばポリエステルまたはポリアミド、好ましくはポリエステルを含む。本発明の亜臨界水または超臨界水によるポリマーの分解方法では、加水分解が優勢になると考えられるが、熱分解も行われるので、本発明により、通常条件では加水分解できないポリマー、即ち架橋ポリマーも分解して、モノマーまたはオリゴマーを回収することができる。従って本発明により分解するポリマーは、未架橋ポリマー（例えばポリエチレンテレフタレート）および／または架橋ポリマー（例えば架橋ポリエステル、これは例えば不飽和ポリエステルを、架橋剤、例えばスチレンにより架橋したものである）を含むことができる。

本発明の目的は、亜臨界水または超臨界水による加水分解を優勢にすること、および有機酸による副反応を抑えること、および有機酸自体の分解等を抑制することにより、再利用可能なモノマー、例えば有機酸およびアルコールを高収率で回収することである。従って本発明により分解するポリマーは、この目的を損なわない程度で、有機酸より誘導される構成単位を有しないポリマー、例えば加水分解性の構成単位と非加水分解性の構成単位を含むコポリマーおよび／または非加水分解性のポリマーなども含むことができる。しかしながら本発明により分解するポリマーは、有機酸無含有ポリマーとして、加水分解性ポリマー、例えばポリエーテルを好ましくは含む。なぜならそれらも、加水分解によりポリマー合成に再利用可能なモノマーを生じ得るからである。

本発明により分解するポリマーは、好ましくはポリエステル、より好ましくは分子構造中に塩素を含まないポリエステルである。なぜなら本発明により分解するポリマーが、塩素含有ポリマーを含んでいる場合、亜臨界水または超臨界水中で、塩素、次いで塩酸等が形成されるからである。この塩酸等は、その副反応によりモノマー回収率を減少させるため望ましくない。

本発明で使用する塩基は、難水溶性の塩基、例えば CaCO_3 である。なぜなら易水溶性の塩基、例えば KOH または NaOH を使用すると、有機酸を高収率で回収することができないからである（後記の比較例2および3参照）。従って本発明における難水溶性塩基とは、易水溶性塩基（例えば KOH または NaOH ）以外の塩基、特に25℃で0.5g/水100g以下の溶解度を有する塩基を意味する。ここで塩基の溶解度の値は、25℃で水100gに溶解する塩基の量（g）を表す。

本発明の難水溶性塩基は、25℃で、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.5 \text{ g/水100g}$ 、より好ましくは $8.0 \times 10^{-4} \sim 0.5 \text{ g/水100g}$ の溶解度を有する。このような範囲の溶解度を有する難水溶性塩基を用いることにより、本発明の効果を好ましく実現することができ、分解モノマーまたはオリゴマーをより高収率で回収することができる。

本発明の難水溶性塩基は、好ましくは第2族金属の化合物、より好ましくは Ca または Ba の化合物から選ばれるが、これらに限定されない。難水溶性塩基の例として、炭酸カルシウム(CaCO_3 : $1.4 \times 10^{-3} \text{ g/水100g}$)、炭酸バリウム(BaCO_3 : $2.2 \times 10^{-3} \text{ g/水100g}$)、水酸化カルシウム(Ca(OH)_2 : $1.85 \times 10^{-1} \text{ g/水100g}$)、炭酸マグネシウム(MgCO_3 : $1.06 \times 10^{-2} \text{ g/水100g}$)、水酸化マグネシウム(Mg(OH)_2 : $9 \times 10^{-4} \text{ g/水100g}$)などを挙げることができる。 CaCO_3 、 BaCO_3 または Ca(OH)_2 が好ましく、 CaCO_3 がより好ましい。これらの難水溶性塩基を、単独または組み合わせて使用することができる。また難水溶性塩基が、分解されるポリマー中に既に含まれている場合、この含有されている難水溶性塩基によっても、本発明の効果を達成することができる。

上記のような難水溶性塩基は、一般に弱塩基性であるため、 KOH または NaOH のような強塩基を使用する場合と比べて、より安全に取り扱うことができ、装置の腐食などの問題も生じにくい。

また難水溶性塩基は一般に弱塩基性であり、分解生成物である有機酸、例えばカルボン酸も一般に弱酸性であることから、難水溶性塩基および有機酸とそれらの塩との混合物は緩衝作用を有し得る。この緩衝作用により、亜臨界水または超

臨界水中での急激なpH変化が回避され得る。このことも、本発明の亜臨界水または超臨界水によるポリマー分解において、モノマーまたはオリゴマーの高回収率に寄与している可能性がある。

5 本発明において、水および難水溶性塩基の使用量は、分解するポリマーの種類および量等により変化し得る。しかしながらポリマー100質量部に対して、好ましくは、水100～500質量部および／または難水溶性塩基50～200質量部を使用する。

10 本発明におけるポリマーの分解時間は、分解温度などの条件によって変化し得る。本発明のポリマーの分解時間は、一般に10～40分間である。コストの観点から、分解時間は短いことが望ましい。

15 ポリマー分解温度は、好ましくは170～450℃、より好ましくは200～374℃である。170℃以上の分解温度を使用することにより、ポリマーの分解をより速やかに行うことができる。また450℃以下の分解温度を使用することにより、熱分解の影響を抑えて、モノマーまたはオリゴマーの回収率を上昇させることができる。本発明におけるポリマー分解の圧力は、分解温度に応じて変

化し得るが、好ましくは4～50MPaである。

本発明によりポリマーを亜臨界水または超臨界水により分解した後、再利用可能なモノマーまたはオリゴマー、例えば有機酸およびアルコールを、例えば以下のようにして回収することができる：

20 ポリエステルを分解した後、その分解生成物と水との混合物から副生成物を除去するために、その混合物に、ほぼ同量の非水溶性有機溶剤を添加する。これらを攪拌した後、静置し、有機相と水相とを分離する。水相には、有機酸塩およびアルコールが含まれる。その水相に酸を加えて、有機酸塩から、有機酸を生じさせる。その水相から水分を留去し、水相をほぼ乾固するまで濃縮する。次いで有

25 機溶剤を添加する。有機酸およびアルコールは有機溶剤に溶解し、この有機溶液をろ過することにより、不溶物（例えば、有機酸を遊離させるために添加した上記酸の塩）を除去する。その有機溶液を蒸留してアルコールを分留する。有機酸は有機溶液の残留物として得られる。

図1は、本発明の方法によりポリマーを分解するための、プラントシステムの

一例を示す。ポリマーおよび難水溶性塩基を分解反応槽 1 に添加する。水を水槽 2 より高压ポンプ 3 を用いて分解反応槽 1 に添加する。このとき、分解反応槽 1 に添加する水の量は、分解反応槽 1 の容積の 50 体積%以下であることが望ましい。分解反応槽 1 を、バルブ 4 および減圧バルブ 5 を閉じることにより密閉する。

5 次いで分解反応槽 1 を恒温槽 6 により外部加熱し、分解反応槽 1 内の温度を 250 ~ 450℃の所定温度まで昇温させ、分解反応槽 1 内の水を亜臨界状態または超臨界状態で所定時間保持し、ポリマーを分解させる。この後、減圧バルブ 5 を調整することにより分解反応槽 1 内を減圧し、断熱膨張または外部冷却により、分解反応槽 1 内の温度を 100 ~ 200℃の所定温度にまで低下させる。次いで

10 ポリマーの分解生成物を、水と共に分解反応槽 1 から蒸留器 7 に導入する。モノマーまたはオリゴマー、例えば塩形態の有機酸およびアルコールを含む分解生成物を、凝縮器 8 を介して蒸留器 7 の底部から回収槽 10 に回収する。有機酸塩は、主として固形物として回収される。水を、蒸留器 7 の頂部から凝縮器 9 を介して水回収槽 11 に回収し、ポンプ 12 で水槽 2 に送り、再利用する。

15 実施例

以下の実施例によって、本発明をさらに説明する。

実施例および比較例は、図 2 で示されるような試験装置を用いて行った。

実施例 1

不飽和ポリエステル樹脂(昭和高分子社製「リゴラック M-580」)の硬化物 2 g、

20 純水 10 g、炭酸カルシウム 2 g を反応管 13 に添加し、反応管 13 内をアルゴンガスで置換し、密閉した。この反応管 13 を、360℃の恒温槽 14 に浸漬し、反応管 13 内の水を亜臨界状態にした。反応管 13 を恒温槽 14 に浸漬した状態で、分解反応を 20 分間行った。次いで反応管 13 を、恒温槽 14 から取り出して冷却槽 15 に浸漬し、室温まで急冷した。反応管 13 の内容物中には水、有機

25 酸塩、二価アルコール、副生成物および炭酸カルシウムが存在したが、未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 100%であった。

この内容物に十分な量の水を添加して、有機酸塩を溶解させた後、炭酸カルシウム等をろ過により除去した。副生成物を除去するため、得られたろ液にクロロホルムを添加し、有機相と水相とを分離させた。二価アルコールおよび有機酸塩

は水相中に溶解する。水相中の二価アルコール量をガスクロマトグラフにより定量した。その値を二価アルコール回収量として、二価アルコール回収率 (%) = 二価アルコール回収量 / 樹脂中の二価アルコール推定量 × 100 を計算した。

5 水相中の有機酸塩量 (有機酸量) をイオンクロマトグラフで定量した。その値を有機酸回収量として、有機酸回収率 (%) = 有機酸回収量 / 樹脂中の有機酸推定量 × 100 を計算した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 2

10 難水溶性塩基として炭酸カルシウムの代わりに炭酸バリウム 2 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 13 の内容物中には未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 100 % であった。実施例 2 の結果を表 1 に示す。

実施例 3

15 難水溶性塩基として炭酸カルシウムの代わりに水酸化カルシウム 2 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 13 の内容物中には未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 100 % であった。実施例 3 の結果を表 1 に示す。

実施例 4

20 反応管 13 を 360℃ の恒温槽 14 に 5 分間浸漬して分解反応を行ったこと、および水相中の二価アルコール量としてプロピレングリコールのみをガスクロマトグラフにより定量したこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 13 の内容物には未分解樹脂が残っていた。この未分解樹脂の量から、分解率 (%) = (全樹脂量 - 未分解樹脂量) / 全樹脂量 × 100 を計算した。実施例 4 の結果を表 1 に示す。

実施例 5

25 反応管 13 を 360℃ の恒温槽 14 に 2 分間浸漬して分解反応を行ったこと、および水相中の二価アルコール量としてプロピレングリコールのみをガスクロマトグラフにより定量したこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 13 の内容物には未分解樹脂が残っており、その分解率を計算した。実施例 5 の結果を表 1 に示す。

比較例 1

難水溶性塩基を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 1 3 の内容物中には未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 1 0 0 %であった。比較例 1 の結果を表 2 に示す。

5 比較例 2

難水溶性塩基として炭酸カルシウムの代わりに水酸化カリウム 2 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 1 3 の内容物中には未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 1 0 0 %であった。比較例 2 の結果を表 2 に示す。

10 比較例 3

難水溶性塩基として炭酸カルシウムの代わりに水酸化ナトリウム 2 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 1 3 の内容物中には未分解樹脂は全く残っておらず、分解率はほぼ 1 0 0 %であった。比較例 3 の結果を表 2 に示す。

15 比較例 4

反応管 1 3 を 3 6 0 °C の恒温槽 1 4 に 5 分間浸漬して分解反応を行ったこと、および水相中の二価アルコール量としてプロピレングリコールのみをガスクロマトグラフにより定量したこと以外は、比較例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 1 3 の内容物には未分解樹脂が残っており、その分解率を計算した。比較例 4 の結果を表 2 に示す。

20 比較例 5

反応管 1 3 を 3 6 0 °C の恒温槽 1 4 に 2 分間浸漬して分解反応を行ったこと、および水相中の二価アルコール量としてプロピレングリコールのみをガスクロマトグラフにより定量したこと以外は、比較例 1 と同じ手順を繰返した。反応管 1 3 の内容物には未分解樹脂が残っており、その分解率を計算した。比較例 5 の結果を表 2 に示す。

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
分解温度	360℃	360℃	360℃	360℃	360℃
分解圧力	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa
分解時間	20分	20分	20分	5分	2分
塩基	CaCO ₃	BaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaCO ₃
分解前 pH	8.2	7.8	12.5	8.2	8.3
分解後 pH	7.3	5.9	11.1	6.8	6.9
分解率	100%	100%	100%	58.0%	28.6%
二価アルコール 回収率	46.6%	44.3%	48.7%	22.2%*	5.8%*
有機酸 回収率	21.2%	4.7%	13.2%	36.8%	22.9%
* プロピレングリコール回収量のみから計算した値					

(表 2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
分解温度	360℃	360℃	360℃	360℃	360℃
分解圧力	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa
分解時間	20分	20分	20分	5分	2分
塩基	—	KOH	NaOH	—	—
分解前 pH	6.8	13.5	13.5	6.8	6.9
分解後 pH	2.2	8.9	8.6	2.4	2.8
分解率	100%	100%	100%	51.0%	9.0%
二価アルコール 回収率	1.9%	42.2%	6.1%	4.4%*	3.3%*
有機酸 回収率	0%	0%	0%	7.8%	19.1%
* プロピレングリコール回収量のみから計算した値					

表 1 および 2 から、ポリエステルが亜臨界水による分解において、難水溶性塩基を用いた実施例 1～3 の二価アルコールおよび有機酸回収率は、塩基を用いない比較例 1 並びに易水溶性塩基を用いた比較例 2 および 3 よりも上昇することが確認される。また実施例 4 および 5 と比較例 4 および 5 とを比較することにより、難水溶性塩基を用いることでポリエステルの分解が促進され、分解率が向上することが確認される。

請 求 の 範 囲

1. 亜臨界水または超臨界水を用いる加水分解によってポリマーをモノマーまたはオリゴマーに分解する方法であって、該ポリマーの少なくとも一部が、分子構造中に有機酸より誘導される構成単位を含むポリマーであり、該ポリマーを、難水溶性の塩基の存在下で、亜臨界水または超臨界水と接触させることを特徴とする方法。
2. ポリマーの少なくとも一部が、ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。
- 10 3. ポリマーが、分子構造中に塩素を含まないポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。
4. 難水溶性の塩基が、 25°C で $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.5 \text{ g/水 } 100 \text{ g}$ の溶解度を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。
5. 難水溶性の塩基が、第 2 族金属の化合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。
- 15 6. 難水溶性の塩基が、Ca または Ba の化合物から選ばれることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。
7. 難水溶性の塩基が、 CaCO_3 、 BaCO_3 および Ca(OH)_2 から選ばれることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

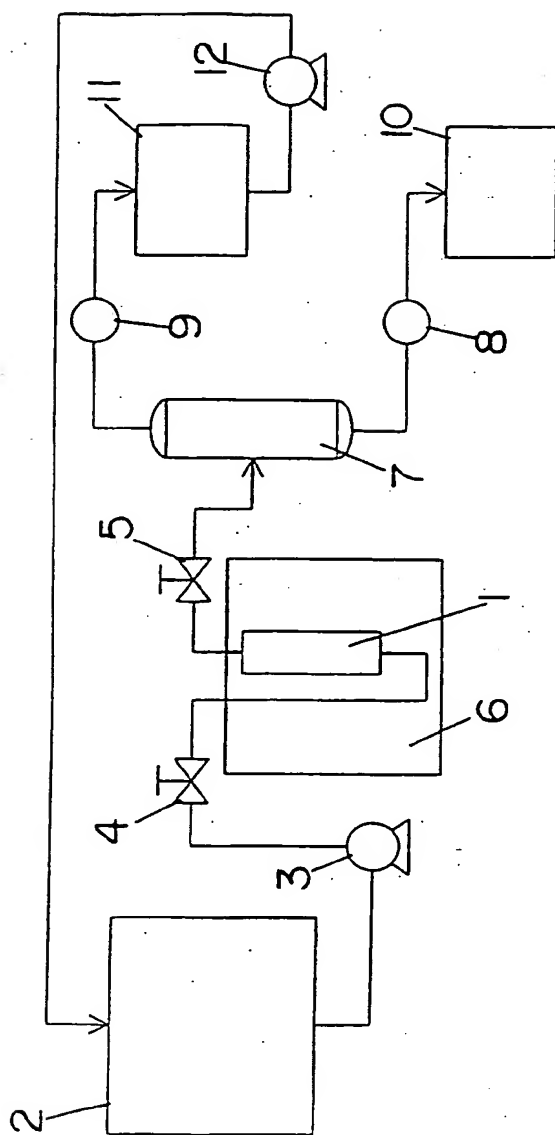
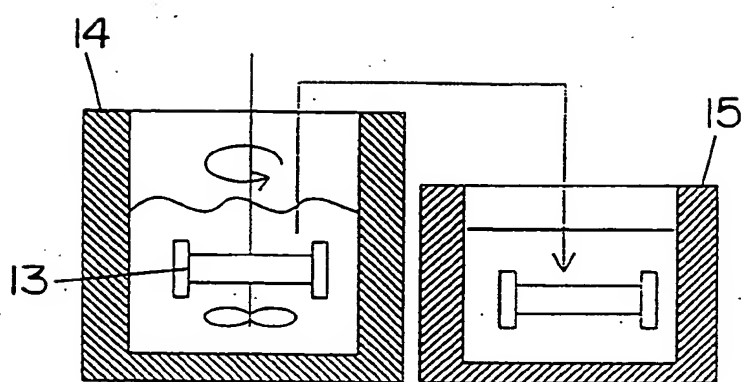


Fig.1

Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J11/00-11/28, C07C27/00-69/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-226871 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 14 August, 2002 (14.08.02), Par. Nos. [0010] to [0018] (Family: none)	1-7
P, X	JP 2003-41048 A (President of Shimane University), 13 February, 2003 (13.02.03), Par. Nos. [0006] to [0011] (Family: none)	1-7
A	WO 95/04796 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON), 16 February, 1995 (16.02.95), Page 2, line 5 to page 5, line 30 & US 5386055 A & EP 713518 A1 & JP 9-501458 A & AU 7102894 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J11/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J11/00-11/28, C07C27/00-69/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-226871 A (東京電力株式会社) 2002. 08. 14, 段落【0010】-【0018】 (ファミリーなし)	1-7
PX	JP 2003-41048 A (島根大学長) 2003. 02. 13, 段落【0006】-【0011】 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 95/04796 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 1995. 02. 16, 第2頁第5行-第5頁第30行& U.S.	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斉藤 信人

4D

7614

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	5386055 A & EP 713518 A1 & JP 9-501458 A & AU 7102894 A	